

Family list

7 family members for:

JP2001052868

Derived from 7 applications.

[Back to JP2001052](#)

- 1 **Organic electroluminescent element**
Publication Info: **CN1292022T T** - 2001-04-18
- 2 **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**
Publication Info: **EP1061112 A1** - 2000-12-20
- 3 **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**
Publication Info: **JP2001052868 A** - 2001-02-23
- 4 **MATERIAL FOR ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT AND
ELECTROLUMINESCENT ELEMENT USING THE SAME**
Publication Info: **JP2001131541 A** - 2001-05-15
- 5 **Organic electroluminescent device**
Publication Info: **US6743948 B1** - 2004-06-01
- 6 **Organic electrolumescence device**
Publication Info: **US2003072966 A1** - 2003-04-17
- 7 **ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT**
Publication Info: **WO0039247 A1** - 2000-07-06

corr < 5

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

THIS PAGE BLANK (USPTO)

ORGANIC ELECTROLUMINESCENT ELEMENT

Patent number: JP2001052868
Publication date: 2001-02-23
Inventor: HOSOKAWA CHISHIO; FUNAHASHI MASAKAZU; ARAI HIROMASA
Applicant: IDEMITSU KOSAN CO LTD
Classification:
- **international:** H05B33/14; C09K11/06; H05B33/10; H05B33/22
- **european:**
Application number: JP19990223056 19990805
Priority number(s):

Abstract of JP2001052868

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the light emitting efficiency and lifetime by including a specified quantity of the organic EL element material composed of a special compound as the center of the emission in a light emitting layer.

SOLUTION: A light emitting layer includes 0.1-20 wt.% of an element material made of a compound expressed by formula I as the emission center. In formula I, A means a substituent or non-substituent allylene group having 6-21 carbon atoms, X1-X4 mean each a separate substituent or non-substituent allylene group having 6-30 carbon atoms (X1 and X2, X3 and X4 can be connected to each other), Y1-Y4 respectively means a group expressed with formula II, (a)-(d) is an integer 0-2; and (a)+(b)+(c)+(d)>0. In formula II, R1-R4 separately means a hydrogen atom, a substituent or non-substituent alkyl group and cyano group having 1-20 carbon atoms, or triple bond of R1 and R2, R3 and R4, and Z means a substituent or non-substituent aryl group having 6-20 carbon atoms, and (n) is 0 or 1.

Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2001-52868
(P2001-52868A)

(43)公開日 平成13年2月23日(2001.2.23)

(51)Int.Cl.	識別記号	F I	ページ(参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 2 5	C 0 9 K 11/06	6 2 5
H 0 5 B 33/10		H 0 5 B 33/10	
33/22		33/22	D

審査請求 未請求 請求項の数11 OL (全27頁)

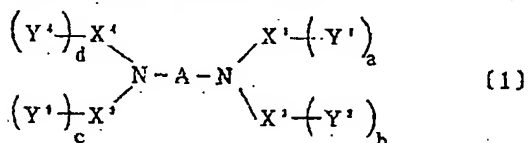
(21)出願番号	特願平11-223058	(71)出願人	000183646 出光興産株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目1番1号
(22)出願日	平成11年8月5日(1999.8.5)	(72)発明者	細川 地潮 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72)発明者	舟橋 正和 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(72)発明者	新井 宏昌 千葉県袖ヶ浦市上泉1280番地
		(74)代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		Fターム(参考)	3K007 AA00 AA03 AA06 CA01 CA06 CB01 DA00 DB03 EB00 FA01

(54)【発明の名称】 有機エレクトロルミネッセンス素子

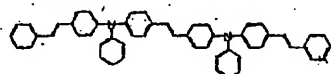
(57)【要約】 (修正有)

【課題】 発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子、有機ＥＬ素子用材料に使用可能な新規化合物及び有機素子用材料を高活性で製造する方法を提供する。

【解決手段】 一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機EL素子において、該発光層が下記一般式〔1〕



具体的には、例えば



で示される化合物からなる有機EL素子用材料を発光中心として0.1~20重量%含有することを特徴とする有機EL素子。

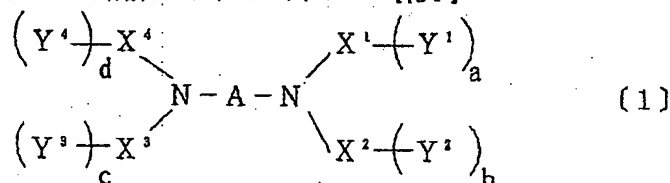
【特許請求の範囲】

【請求項1】 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層が下記一般式〔1〕で示される化合物からなる有機エレクトロルミネ*

ッセンス素子用材料を発光中心として0.1～20重量%含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

〔化1〕

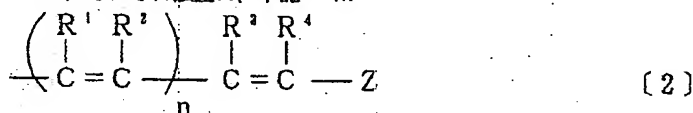


〔式中、Aは置換もしくは未置換の炭素原子数8～21のアリーレン基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、下記一※

※一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、a+b+c+d>0である。

一般式〔2〕

〔化2〕



〔式中、R¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表すか、R¹とR²またはR³とR⁴が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。nは0もしくは1を表す。〕

【請求項2】 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入材料、正孔輸送材料又は電子輸送材料の中から選ばれる少なくとも一種の材料に、請求項1に記載の一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を、それぞれ独立に0.1～20重量%含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項3】 一对の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、該発光層がスチルベン誘導体及び請求項1に記載の一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を含有する層であることを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子★

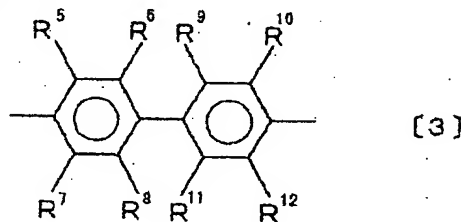
★子。

【請求項4】 芳香族三級アミン誘導体および/またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項5】 前記一般式〔1〕の式中Aが、下記一般式〔3〕又は〔4〕で示される基であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

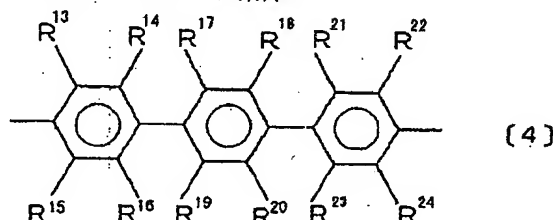
一般式〔3〕

〔化3〕



一般式〔4〕

〔化4〕



〔式中、R⁵～R²⁴は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、

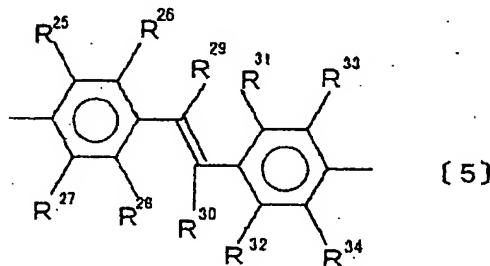
置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基又はシアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽

和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。)

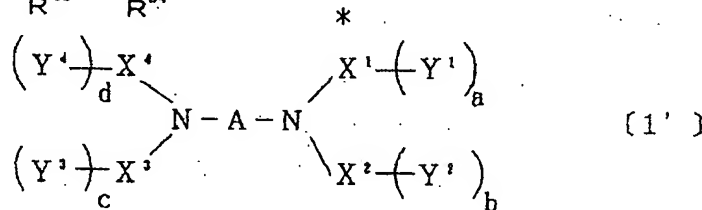
【請求項6】 前記一般式〔1〕の式中Aが、下記一般式〔5〕で示される基であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔5〕

〔化5〕



〔5〕

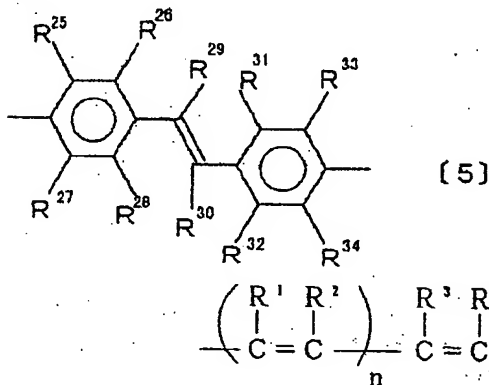


〔1'〕

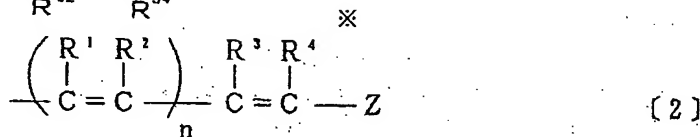
〔式中、Aは下記一般式〔5〕で示される基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、下記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、a+b+c+d>0である。

一般式〔5〕

〔化7〕



〔5〕



〔2〕

〔式中、R¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表すか、R¹とR²またはR³とR⁴が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。nは0もしくは1を表す。〕

【請求項9】 ホスフィン化合物とパラジウム化合物が

※〔式中、R¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。〕

【請求項7】 前記一般式〔1〕で示される有機エレクトロルミネッセンス素子用材料のエネルギーギャップが、ホスト材料のエネルギーギャップより0.07eV以上小さいことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の有機エレクトロルミネッセンス素子。

【請求項8】 下記一般式〔1'〕で示される新規化合物。

一般式〔1'〕

〔化6〕

※〔式中、R¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基、シアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。〕

一般式〔2〕

〔化8〕

らなる触媒及び塩基の存在下で、下記一般式〔6〕

R(NR'H)_k 〔6〕

〔式中、kは1～3の整数を表し、kが1のときR及びR'は水素原子、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、kが2以上のときRはアルキレン基又は置換もしくは無置換のアリーレン基、R'は水素原子、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。〕で示される1級又は2級アミンと、下記一般式

{ 7 }

(式中、Arは置換又は無置換のアリール基を表し、XはF、Cl、Br又はIを表し、mは1～3の整数を表す。ただし、R、R'及びArのうち少なくとも一種類はスチリル基を含有し、kが2のときはNに置換するR'は異なっても良い。)で示されるアリールハラ＊



〔式中、Aは置換もしくは未置換の炭素原子数6〜60のアリーレン基を表す。X¹〜X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹〜Y⁴は、それぞれ独立に、下記一※



【従来の技術】有機物質を使用した有機エレクトロルミネッセンス（ＥＬ）素子は、固体発光型の安価な大面積フルカラー表示素子としての用途が有望視され、多くの開発が行われている。一般にＥＬ素子は、発光層および該層をはさんだ一対の対向電極から構成されている。発光は、両電極間に電界が印加されると、陰極側から電子が注入され、陽極側から正孔が注入される。さらに、この電子が発光層において正孔と再結合し、励起状態を生成し、励起状態が基底状態に戻る際にエネルギーを光として放出する現象である。従来の有機ＥＬ素子は、無機

【化10】

発光ダイオードに比べて駆動電圧が高く、発光輝度や発光効率も低かった。また、特性劣化も著しく実用化には至っていなかった。最近の有機EL素子は徐々に改良されているものの、未だ充分な発光効率、耐熱性、寿命を有していなかった。例えば、特開平8-12600号公報にはEL素子に使用できるフェニルアントラセン誘導体が開示されているが、この化合物を利用した有機EL素子は発光効率が $2\sim 4\text{ cd/A}$ 程度しかなく、より高い効率が求められていた。特開平8-199162号公報には、発光層にアミンまたはジアミン誘導体からなる蛍光性ドーパントを含有するEL素子が開示されている。しかしながら、このEL素子は発光効率が $4\sim 6\text{ cd/A}$ であるものの、寿命が初期輝度 300 cd/m^2 で700時間しかなく、より長寿命が求められていた。特開平9-268284号公報にはフェニルアントラセン基を有するEL素子用材料が開示されているが、この材料をホスト材料とし、他の化合物をドーピング材料として使用すると長寿命が得られなかった。実用的には初期輝度 10000 cd/m^2 以上が求められているが得られていない。特開平11-152253号公報には、ピナフタレン構造を有する有機EL素子用材料を、Al錯体等の電子輸送性の発光層に添加した例が開示されている。しかしながら、この例では、Al錯体等の発光層のエネルギーギャップが有機EL素子用材料のエネルギーギャップより小さいため、Al錯体等が発光して該有機EL素子用材料は発光中心として機能しなかった。一方、有機EL素子用材料となるアリールアミン類の合成は、従来、アミンとヨウ化ベンゼン類を用いウルマン(Ullmann)反応により行われてきた。例えば、Chem. Lett., pp. 1

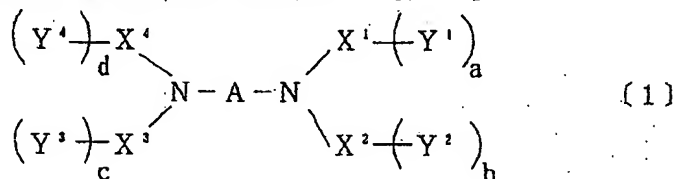
145~1148, 1989, 米国特許第4,764,625号明細書、特開平8-48974号公報等には、1当量以上の銅粉及び水酸化カリウムに代表される塩基の存在下でデカリン等の不活性炭化水素溶媒中150℃以上で対応するヨウ化ベンゼン類とジアリールアミンとを反応させトリアリールアミンを製造することが記載されている。しかしながら、ウルマン反応による方法では、反応剤として高価なヨウ化物を用いなければならず、応用性も乏しく、反応収率も充分ではなかった。また150℃以上の高温と長い反応時間を要し、銅粉を大量に使用するため、大量の銅を含む廃液が生じ、環境上の問題もあった。

{ 0 0 0.3 }

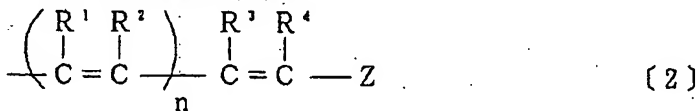
【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、発光効率が高く、寿命が長い有機エレクトロルミネッセンス素子、有機エレクトロルミネッセンス素子用材料に使用可能な新規化合物及び有機素子用材料を高活性で製造する方法を提供することを目的とするものである。

[0 0 0 4]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記の好*



〔式中、Aは置換もしくは未置換の炭素原子数6〜21のアリーレン基を表す。X¹〜X⁶は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6〜30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹〜Y⁴は、それぞれ独立に、下記一※



(式中、 $R^1 \sim R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1~20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基、シアノ基を表すか、 R^1 と R^2 または R^3 と R^4 が結合した三重結合を表す。Zは置換もしくは未置換の炭素原子数6~20のアリール基を表す。nは0もしくは1を表す。))

【０００６】本発明の有機ＥＬ素子は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機エレクトロルミネッセンス素子において、正孔注入材料、正孔輸送材料又は電子輸送材料の中から選ばれる少なくとも一種類の材料に、上記一般式〔１〕で示される有機ＥＬ素子用材料を、それぞれ独立に０．１～２０重量％含有する有機ＥＬ素子であっても

＊ 美味しい性質を有する有機エレクトロルミネッセンス素子（以下、有機ＥＬ素子）及び有機エレクトロルミネッセンス素子用材料（以下、有機ＥＬ素子用材料）を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式〔１〕又は〔１'〕で示される化合物をドーピング材料又は発光中心として利用することによりその目的を達成し得ることを見出した。さらに、本発明者らは、ホスフィン化合物とパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、アミンとアリールハライドを反応させることにより、３級アリールアミン類の有機ＥＬ素子用材料を高活性に合成できることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。

【０００５】すなわち、本発明の有機ＥＬ素子は、一対の電極間に発光層または発光層を含む複数層の有機化合物薄膜を形成してなる有機ＥＬ素子において、該発光層が下記一般式（１）で示される化合物からなる有機ＥＬ素子用材料を発光中心として０．１～２０重量％含有することを特徴とする有機エレクトロルミネッセンス素子。

一般式〔1〕

【化.1 1】

※般式〔2〕で示される有機基を表す。a~dは0~2の整数を表す。ただし、 $a+b+c+d>0$ である。

一般式〔2〕

【化12】

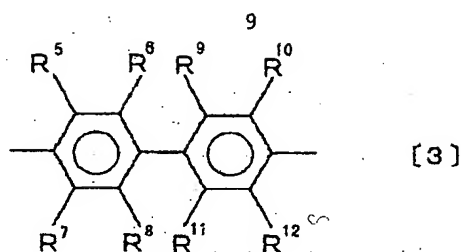
良く、該発光層がスチルベン誘導体及び上記一般式〔１〕で示される有機ＥＬ素子用材料を含有する層である有機ＥＬ素子であっても良い。

【０００７】本発明の有機ＥＬ素子は、芳香族三級アミン誘導体および／またはフタロシアニン誘導体を含有する層を、発光層と陽極との間に形成してなる有機ＥＬ素子であっても良い。

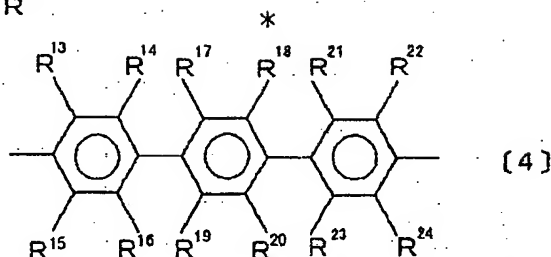
【0008】前記一般式〔1〕の式中Aは、下記一般式〔3〕、〔4〕又は〔5〕で示される基であることが好ましい。

【0009】一般式〔3〕

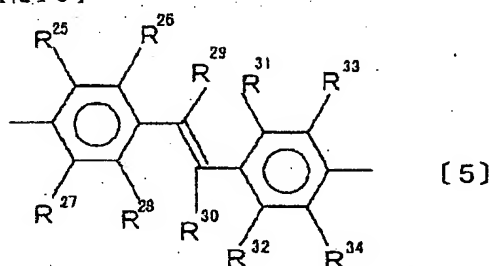
【化 1 3】



*【0010】一般式〔4〕
〔化14〕



【0011】一般式〔5〕
〔化15〕



(式中、R⁵～R¹²は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、※

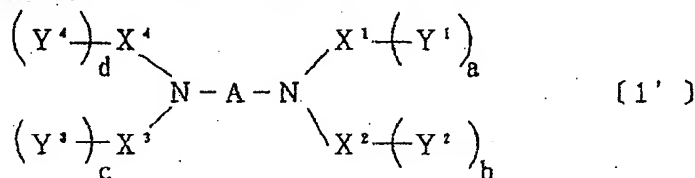
※置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基又はシアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。)

【0012】前記一般式〔1〕で示される有機EL素子用材料のエネルギーギャップが、ホスト材料のエネルギーギャップより0.07eV以上小さいことが好ましく、0.15eV以上小さいとさらに好ましい。

【0013】また、本発明は下記一般式〔1'〕の式中Aが、上記一般式〔5〕である新規化合物を提供するものである。

一般式〔1'〕

〔化16〕



〔式中、Aは上記一般式〔5〕で示される基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、a+b+c+d>0である。〕

【0014】さらに、本発明の有機EL素子用材料の製造方法は、ホスフィン化合物とパラジウム化合物からなる触媒及び塩基の存在下で、下記一般式〔6〕

R(NR'H)_k 〔6〕

(式中、kは1～3の整数を表し、kが1のときR及びR'は水素原子、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表し、kが2以上のときRはアルキレン基又は置換もしくは無置換のアリーレン基、R'は水素原

子、アルキル基、置換もしくは無置換のアリール基を表す。)で示される1級又は2級アミンと、下記一般式〔7〕

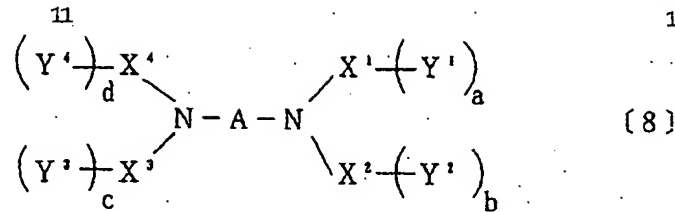
Ar(X)_m 〔7〕

(式中、Arは置換又は無置換のアリール基を表し、XはF、Cl、Br又はIを表し、mは1～3の整数を表す。ただし、R、R'及びArのうち少なくとも一種類はスチリル基を含有し、kが2のときはNに置換するR'は異なっても良い。)で示されるアリールハライドとを反応させ、アリールアミン化合物からなる有機素子用材料を製造する方法である。

【0015】前記アリールアミン化合物は、下記式〔8〕で示される化合物であることが好ましい。

一般式〔8〕

〔化17〕



〔式中、Aは置換もしくは未置換の炭素原子数6～60のアリーレン基を表す。X¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。Y¹～Y⁴は、それぞれ独立に、上記一般式〔2〕で示される有機基を表す。a～dは0～2の整数を表す。ただし、a+b+c+d>0である。〕前記ホスフィン化合物が、トリアルキルホスフィン化合物、トリアリルホスフィン化合物又はジホスフィン化合物であることが好ましい。

〔0016〕

〔発明の実施の形態〕本発明の有機EL素子で使用する材料及び新規化合物における一般式〔1〕及び〔1'〕で示される化合物のAは、置換もしくは未置換の炭素原子数6～21のアリーレン基を表し、具体例としてビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビレン、フルオレン、チオフェン、フルオランテンなどから形成されるか又は2価の基などが挙げられる。また一般式〔1〕で示される化合物のX¹～X⁴は、それぞれ独立に、置換もしくは未置換の炭素原子数6～30のアリーレン基を表し、具体例としてフェニレン、ビフェニル、ターフェニル、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、ビレン、フルオレン、チオフェン、コロネン、クリセン骨格を含有する1価又は2価の基が挙げられる。また、X¹とX²、X³とX⁴は互いに連結していてもよい。一般式〔1〕及び〔1'〕において、a～dは0～2の整数を表す。ただし、a+b+c+d>0である。

〔0017〕本発明における一般式〔2〕で示される有機基のR¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基もしくはシアノ基を表す。R¹～R⁴の具体例は、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、α-フェノキシベンジル基、α、α-ジメチルベンジル基、α、α-メチルフェニルベンジル基、α、α-ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、α-ベンジロキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチ

ルフェニル基、4-エチルフェニル基、ビフェニル基、4-メチルビフェニル基、4-エチルビフェニル基、4-シクロヘキシルビフェニル基、ターフェニル基、3、5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル基、ビレニル基等が挙げられる。

〔0018〕本発明における一般式〔2〕で示される有機基のZは、それぞれ独立に置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基を表す。Zの具体例は、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、フルオレニル基、ビレニル基、チオフェン基、フェニルエチル基、ジフェニルエチル基、トリフェニルエチル基等のアリール基であり、上記アリール基は置換基を有していても良い。置換基の具体例は、R¹～R⁴で記述したアルキル基およびアリール基に加えて、アルコキシ基、アミノ基、シアノ基、水酸基、カルボン酸基、エーテル基、エステル基等がある。一般式〔2〕のnは0もしくは1を表す。このように、本発明における一般式〔1〕及び〔1'〕で示される化合物は、中心にジアミン構造を有し末端にスチリルアミン構造を有することにより、イオン化エネルギーが5.6eV以下となり、発光層中に添加されることにより発光層への正孔注入性を向上させると共に、正孔捕捉することによって発光層中の電子と正孔のバランス（量比）を改善し、発光効率及び寿命が改善される。単一の有機EL素子用材料として上記化合物〔1〕又は〔1'〕を単独で発光層として用いた場合に比べ、発光効率及び寿命が改善される。尚、X¹とX²、X³とX⁴が単結合又は炭素環結合などで連結した化合物は、ガラス転移温度が向上し耐熱性が優れる。

〔0019〕本発明における一般式〔3〕～〔5〕で示される基におけるR¹～R⁴は、それぞれ独立に、水素原子、置換もしくは未置換の炭素原子数1～20のアルキル基、置換もしくは未置換の炭素原子数6～20のアリール基又はシアノ基を表し、隣接するものが互いに結合し、飽和又は不飽和の炭素環を形成していても良い。R¹～R⁴の具体例は、置換もしくは未置換のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ステアシル基、2-フェニルイソプロピル基、トリクロロメチル基、トリフルオロメチル基、ベンジル基、α-フェノキシベンジル基、α、α-ジメチルベンジル基、α、α-メチルフェニルベンジル基、α、α-ジトリフルオロメチルベンジル基、トリフェニルメチル基、α-ベンジロキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチ

13

オキシベンジル基等がある。置換もしくは未置換のアリール基としては、フェニル基、2-メチルフェニル基、3-メチルフェニル基、4-メチルフェニル基、4-エチルフェニル基、ピフェニル基、4-メチルピフェニル基、4-エチルピフェニル基、4-シクロヘキシルピフェニル基、ターフェニル基、3,5-ジクロロフェニル基、ナフチル基、5-メチルナフチル基、アントリル *

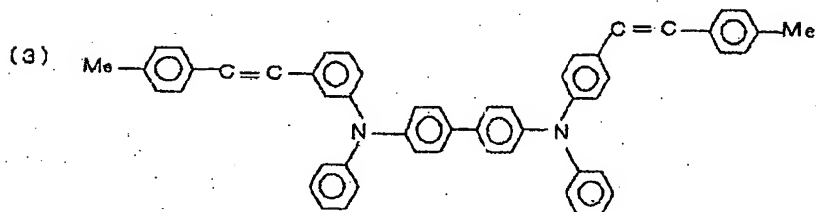
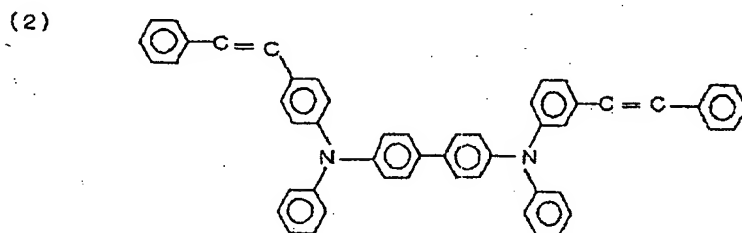
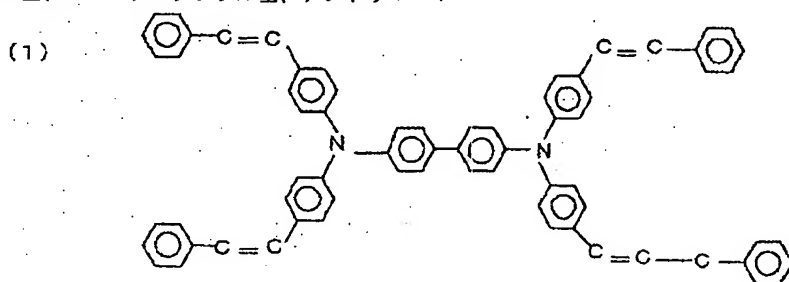
14

* 基、ビレニル基等が挙げられる。

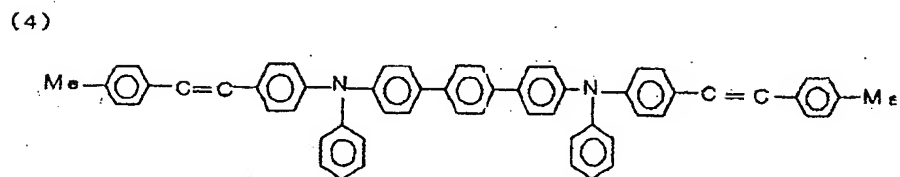
【0020】以下に、本発明の一般式〔1〕及び〔1'〕の化合物の代表例(1)～(15)を例示するが、本発明はこの代表例に限定されるものではない。

【0021】

【化18】



化合物 b



【0022】

【化19】

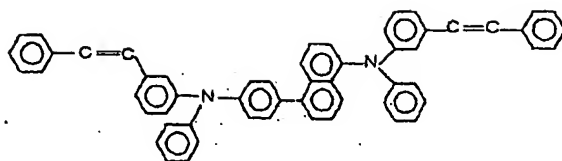
(9)

特開2001-52868

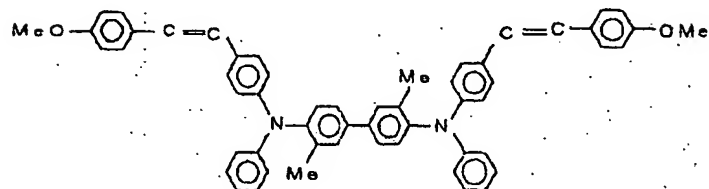
16

15

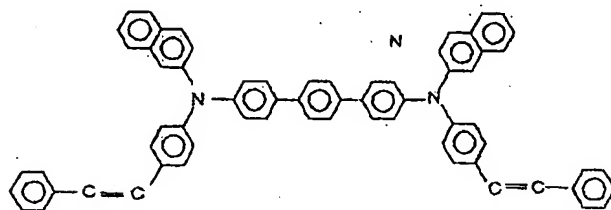
(5)



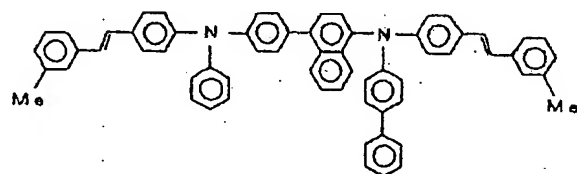
(6)



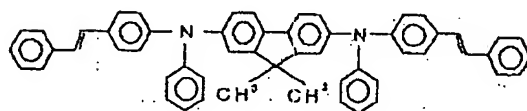
(7)



(8)



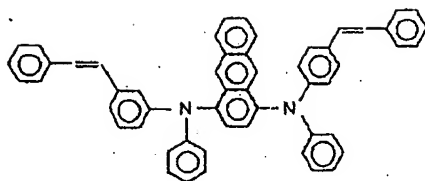
(9)



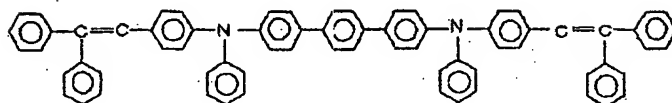
[0023]

[化20]

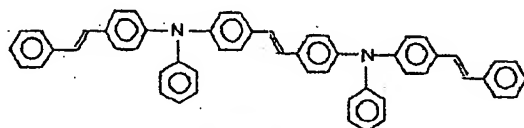
(10)



(11)

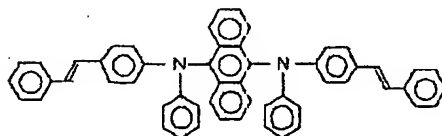


(12)



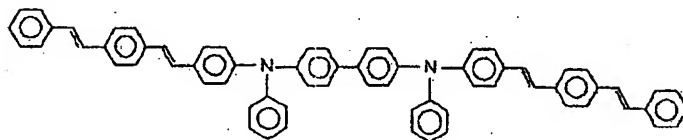
化合物 a

(13)



化合物 d

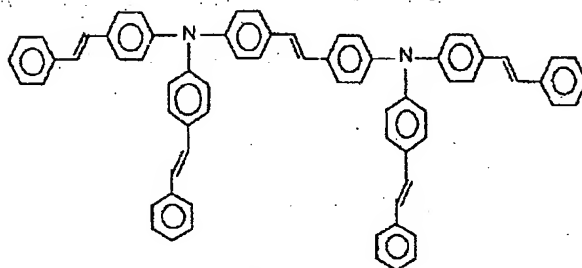
(14)



化合物 e

【0024】

* * 【化21】



化合物 f

【0025】本発明の有機EL素子は、陽極と陰極間に一層もしくは多層の有機薄膜を形成した素子である。一層型の場合、陽極と陰極との間に発光層を設けている。発光層は、発光材料を含有し、それに加えて陽極から注入した正孔、もしくは陰極から注入した電子を発光材料まで輸送させるために、正孔注入材料もしくは電子注入材料を含有しても良い。しかしながら、発光材料は、極めて高い蛍光量子効率、高い正孔輸送能力および電子輸送能力を併せ持ち、均一な薄膜を形成することが好ましい。多層型の有機EL素子は、(陽極/正孔注入層/発

光層/陰極)、(陽極/発光層/電子注入層/陰極)、(陽極/正孔注入層/発光層/電子注入層/陰極)の多層構成で積層したものがある。一般式〔1〕、〔1'〕及び〔8〕の化合物は、高い発光特性を持ち、優れた正孔注入性、正孔捕捉性を有しているため、発光中心として0.1~20重量%添加して発光層に使用することができる。

【0026】発光層には、必要に応じて、本発明の一般式〔1〕又は〔1'〕の化合物に加えてさらなる公知の発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材

料を使用することもできる。有機EL素子は、多層構造にすることにより、クエンチングによる輝度や寿命の低下を防ぐことができる。必要があれば、発光材料、他のドーピング材料、正孔注入材料や電子注入材料を組み合わせ使用することができる。また、他のドーピング材料により、発光輝度や発光効率の向上、赤色や白色の発光を得ることもできる。また、正孔注入層、発光層、電子注入層は、それぞれ二層以上の層構成により形成されても良い。その際には、正孔注入層の場合、電極から正孔を注入する層を正孔注入層、正孔注入層から正孔を受け取り発光層まで正孔を輸送する層を正孔輸送層と呼ぶ。同様に、電子注入層の場合、電極から電子を注入する層を電子注入層、電子注入層から電子を受け取り発光層まで電子を輸送する層を電子輸送層と呼ぶ。これらの各層は、材料のエネルギー準位、耐熱性、有機層もしくは金属電極との密着性等の各要因により選択されて使用される。

【0027】一般式〔1〕又は〔1'〕の化合物と共に発光層に使用できる発光材料またはホスト材料としては、アントラセン、ナフタレン、フェナントレン、ピレン、テトラセン、コロネン、クリセン、フルオレセイン、ペリレン、フタロペリレン、ナフタロペリレン、ベリノン、フタロベリノン、ナフタロベリノン、ジフェニルブタジエン、テトラフェニルブタジエン、クマリン、オキサジアゾール、アルダジン、ビスベンゾキサゾリン、ビススチリル、ピラジン、シクロペンタジエン、キノリン金属錯体、アミノキノリン金属錯体、ベンゾキノリン金属錯体、イミン、ジフェニルエチレン、ビニルアントラセン、ジアミノカルバゾール、ピラン、チオピラン、ポリメチン、メロシアン、イミダゾールキレート化合物、オキシニド化合物、キナクリドン、ルブレン、スチルベン系誘導体及び蛍光色素等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。尚、発光層におけるホスト材料の含有量は、一般式〔1〕又は〔1'〕の化合物より多いことが必須であり、好ましくは80～99.9重量%である。

【0028】正孔注入材料としては、正孔を輸送する能力を持ち、陽極からの正孔注入効果、発光層または発光材料に対して優れた正孔注入効果を有し、発光層で生成した励起子の電子注入層または電子注入材料への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フタロシアン誘導体、ナフタロシアン誘導体、ボルフィリン誘導体、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、イミダゾロン、イミダゾールチオン、ピラゾリン、ピラゾロン、テトラヒドロイミダゾール、オキサゾール、オキサジアゾール、ヒドラゾン、アシルヒドラゾン、ポリアリーールアルカン、スチルベン、ブタジエン、ベンジジン型トリフェニルアミン、スチリルアミン型トリフェニルアミン、ジアミン型トリフェニルアミン等と、それらの誘導体、

およびポリビニルカルバゾール、ポリシラン、導電性高分子等の高分子材料が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0029】本発明の有機EL素子において使用できる正孔注入材料の中で、さらに効果的な正孔注入材料は、芳香族三級アミン誘導体もしくはフタロシアン誘導体である。芳香族三級アミン誘導体の具体例は、トリフェニルアミン、トリトリルアミン、トリルジフェニルアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' - (3-メチルフェニル) - 1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' -フェニル-4, 4' -ジアミン、N, N, N', N' - (4-メチルフェニル) - 1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' -ジフェニル-N, N' -ジナフチル-1, 1' -ビフェニル-4, 4' -ジアミン、N, N' - (メチルフェニル) - N, N' - (4-n-ブチルフェニル) - フェナントレン-9, 10-ジアミン、N, N-ビス(4-ジ-4-トリルアミノフェニル) - 4-フェニル-シクロヘキサン等、もしくはこれらの芳香族三級アミン骨格を有したオリゴマーもしくはポリマーであるが、これらに限定されるものではない。フタロシアン(Pc)誘導体の具体例は、H₂Pc, CuPc, CoPc, NiPc, ZnPc, PdPc, FePc, MnPc, ClAlPc, ClGaPc, ClInPc, ClSnPc, Cl₂SiPc, (HO)AlPc, (HO)GaPc, VOPc, TiOPc, MoOPc, GaPc-O-GaPc等のフタロシアン誘導体およびナフタロシアン誘導体であるが、これらに限定されるものではない。

【0030】電子注入材料としては、電子を輸送する能力を持ち、陰極からの電子注入効果、発光層または発光材料に対して優れた電子注入効果を有し、発光層で生成した励起子の正孔注入層への移動を防止し、かつ薄膜形成能力の優れた化合物が好ましい。具体的には、フルオレノン、アントラキノジメタン、ジフェノキノン、チオピランジオキシド、オキサゾール、オキサジアゾール、トリアゾール、イミダゾール、ベリレンテトラカルボン酸、フレオレニリデンメタン、アントラキノジメタン、アントロン等とそれらの誘導体が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、正孔注入材料に電子受容物質を、電子注入材料に電子供与性物質を添加することにより電子注入性を向上させることもできる。

【0031】本発明の有機EL素子において、さらに効果的な電子注入材料は、金属錯体化合物もしくは含窒素五員環誘導体である。金属錯体化合物の具体例は、8-ヒドロキシキノリナートリチウム、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)亜鉛、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)銅、ビス(8-ヒドロキシキノリナート)マンガン、トリス(8-ヒドロキシキノリナート)アルミニウム、トリス(2-メチル-8-ヒドロキシキノリナート)

ト) アルミニウム、トリス(8-ヒドロキシキノリナート) ガリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート) ベリリウム、ビス(10-ヒドロキシベンゾ[h]キノリナート) 亜鉛、ビス(2-メチル-8-キノリナート) クロロガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (o-クレゾラート) ガリウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (1-ナフトラート) アルミニウム、ビス(2-メチル-8-キノリナート) (2-ナフトラート) ガリウム等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0032】また、含窒素五員誘導体は、オキサゾール、チアゾール、オキサジアゾール、チアジアゾールもしくはトリアゾール誘導体が好ましい。具体的には、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサゾール、ジメチルPOPOP、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-チアゾール、2,5-ビス(1-フェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)]ベンゼン、1,4-ビス[2-(5-フェニルオキサジアゾリル)-4-tert-ブチルベンゼン]、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-チアジアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-チアジアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルチアジアゾリル)]ベンゼン、2-(4'-tert-ブチルフェニル)-5-(4"-ビフェニル)-1,3,4-トリアゾール、2,5-ビス(1-ナフチル)-1,3,4-トリアゾール、1,4-ビス[2-(5-フェニルトリアゾリル)]ベンゼン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0033】本発明の有機EL素子においては、発光層中に、一般式〔1〕又は〔1'〕の化合物の他に、発光材料、ドーピング材料、正孔注入材料および電子注入材料の少なくとも1種が同一層に含有されてもよい。また、本発明により得られた有機EL素子の、温度、湿度、雰囲気等に対する安定性の向上のために、素子の表面に保護層を設けたり、シリコンオイル、樹脂等により素子全体を保護することも可能である。

【0034】有機EL素子の陽極に使用される導電性材料としては、4eVより大きな仕事関数を持つものが適しており、炭素、アルミニウム、バナジウム、鉄、コバルト、ニッケル、タングステン、銀、金、白金、パラジウム等およびそれらの合金、ITO基板、NESA基板に使用される酸化スズ、酸化インジウム等の酸化金属、さらにはポリチオフェンやポリピロール等の有機導電性樹脂が用いられる。陰極に使用される導電性物質としては、4eVより小さな仕事関数を持つものが適してお

り、マグネシウム、カルシウム、錫、鉛、チタニウム、イットリウム、リチウム、ルテニウム、マンガン、アルミニウム等およびそれらの合金が用いられるが、これらに限定されるものではない。合金としては、マグネシウム/銀、マグネシウム/インジウム、リチウム/アルミニウム等が代表例として挙げられるが、これらに限定されるものではない。合金の比率は、蒸着源の温度、雰囲気、真空度等により制御され、適切な比率に選択される。陽極および陰極は、必要があれば二層以上の層構成により形成されていても良い。

【0035】有機EL素子では、効率良く発光させるために、少なくとも一方の面は素子の発光波長領域において充分透明にすることが望ましい。また、基板も透明であることが望ましい。透明電極は、上記の導電性材料を使用して、蒸着やスパッタリング等の方法で所定の透光性が確保するように設定する。発光面の電極は、光透過率を10%以上にすることが望ましい。基板は、機械的、熱的強度を有し、透明性を有するものであれば限定されるものではないが、ガラス基板および透明性樹脂フィルムがある。透明性樹脂フィルムとしては、ポリエチレン、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-ビニルアルコール共重合体、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタアクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、ナイロン、ポリエーテルエーテルケトン、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、ポリビニルフルオリド、テトラフルオロエチレン-エチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、ポリクロロトリフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオリド、ポリエステル、ポリカーボネート、ポリウレタン、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリイミド、ポリプロピレン等が挙げられる。

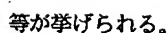
【0036】本発明に係わる有機EL素子の各層の形成は、真空蒸着、スパッタリング、プラズマ、イオンプレーティング等の乾式成膜法やスピンコーティング、ディッピング、フローコーティング等の湿式成膜法のいずれの方法を適用することができる。膜厚は特に限定されるものではないが、適切な膜厚に設定する必要がある。膜厚が厚すぎると、一定の光出力を得るために大きな印加電圧が必要になり効率が悪くなる。膜厚が薄すぎるとピンホール等が発生して、電界を印加しても充分な発光輝度が得られない。通常の膜厚は5nmから10μmの範囲が適しているが、10nmから0.2μmの範囲がさらに好ましい。

【0037】湿式成膜法の場合、各層を形成する材料を、エタノール、クロロホルム、テトラヒドロフラン、ジオキサン等の適切な溶媒に溶解または分散させて薄膜を形成するが、その溶媒はいずれであっても良い。また、いずれの有機薄膜層においても、成膜性向上、膜の

* sec-ブチルアミン、tert-ブチルアミン、n-アミルアミン、イソアミルアミン、tert-アミルアミン、シクロヘキシルアミン、n-ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、2-アミノヘプタン、3-アミノヘプタン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、1-テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、1-ヘキサデシルアミン、オクタデシルアミン等の1級アルキルアミン類；エチレンジアミン、1, 2-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン等の1級アルキルジアミン類；アニリン、o-フルオロアニリン、m-フルオロアニリン、p-フルオロアニリン、o-トルイジン、m-トルイジン、p-トルイジン、o-アニシジン、m-アニシジン、p-アニシジン、1-ナフチルアミン、2-ナフチルアミン、1-アミノアントラセン、2-アミノアントラセン、2-アミノビフェニル、4-アミノビフェニル、9-アミノフェナントレン、2-トリフルオロメチルトルイジン、3-トリフルオロメチルトルイジン、4-トリフルオロメチルトルイジン等のアリールアミン類；o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、フルオレンジアミン、1, 8-ナフタレンジアミン等のアリールジアミン類；

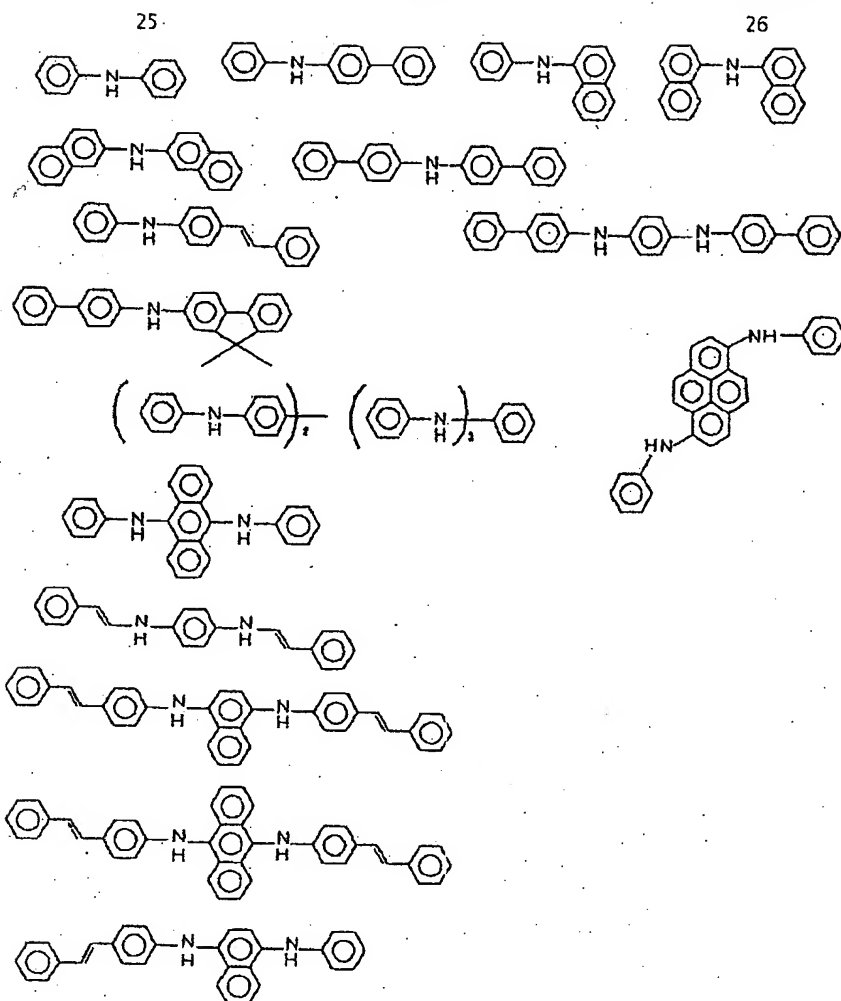
【化22】

【００４０】本発明の有機素子用材料の製造方法で使用する一般式〔６〕で示される１級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、イソブチルアミン、*



は、

【化23】



等が挙げられる。

【0043】一般式〔7〕で示されるアリールハライドとしては特に限定するものではないが、Arとしては、通常炭素数1～18のアルキル基又は炭素数6～22の置換もしくは無置換のアリール基が用いられ、芳香族環に置換基を有していてもよい。また本発明においてアリール基とは、縮合環式炭化水素を含有するものである。

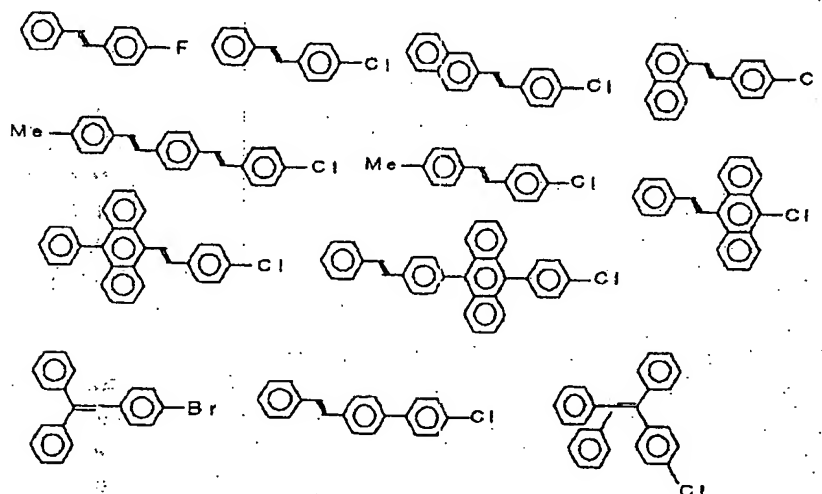
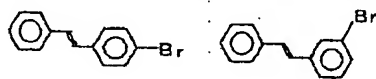
【0044】アリールハライドの具体例としては、プロモベンゼン、o-プロモアニソール、m-プロモアニソール、p-プロモアニソール、o-プロモトルエン、m-プロモトルエン、p-プロモトルエン、o-プロモフェノール、m-プロモフェノール、p-プロモフェノール、2-プロモベンゾトリフロリド、3-プロモベンゾトリフロリド、4-プロモベンゾトリフロリド、1-プロモ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-プロモ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-プロモフェネチルアルコール、3-プロモフェネチルアルコール、4-プロモフェネチルアルコール、5-プロモ-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-プロモ-m-キシレン、2-プロモ-p-キシレン、3-プロモ-o-キシレン、4-プロモ-o-キシレン、4-プロモ-m-キシレン、5-プロモ-o-キシレン、5-プロモ-m-キシレン、1-プロモ-m-キシレン、1-プロモ-3-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1-プロモ-4-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-プロモビフェニル、3-プロモビフェニル、4-プロモビフェニル、4-プロモ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、1-プロモナフタレン、2-プロモナフタレン、1-プロモ-2-メチルナフタレン、1-プロモ-4-メチルナフタレン等のアリールプロミド類；クロロベンゼン、o-クロロアニソール、m-クロロアニソール、p-クロロアニソール、o-クロロトルエン、m-クロロトルエン、p-クロロトルエン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2-クロロベンゾトリフロリド、3-クロロベンゾトリフロリド、4-クロロベンゾトリフロリド、1-クロロ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-クロロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-クロロフェネチルアルコール、3-クロロフェネチルアルコール、4-クロロフェネチルアルコール、5-クロロ-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-クロロ-m-キシレン、2-クロロ-p-キシレン、3-クロロ-o-キシレン、4-クロロ-o-キシレン、4-クロロ-m-キシレン、5-クロロ-m-キシレン、1-

30 ロモ-m-キシレン、1-プロモ-3-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1-プロモ-4-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-プロモビフェニル、3-プロモビフェニル、4-プロモビフェニル、4-プロモ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、1-プロモナフタレン、2-プロモナフタレン、1-プロモ-2-メチルナフタレン、1-プロモ-4-メチルナフタレン等のアリールプロミド類；クロロベンゼン、o-クロロアニソール、m-クロロアニソール、p-クロロアニソール、o-クロロトルエン、m-クロロトルエン、p-クロロトルエン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2-クロロベンゾトリフロリド、3-クロロベンゾトリフロリド、4-クロロベンゾトリフロリド、1-クロロ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-クロロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-クロロフェネチルアルコール、3-クロロフェネチルアルコール、4-クロロフェネチルアルコール、5-クロロ-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-クロロ-m-キシレン、2-クロロ-p-キシレン、3-クロロ-o-キシレン、4-クロロ-o-キシレン、4-クロロ-m-キシレン、5-クロロ-m-キシレン、1-

40

50

クロロ-3-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1-クロロ-4-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-クロロビフェニル、3-クロロビフェニル、4-クロロビフェニル、1-クロロナフタレン、2-クロロナフタレン、1-クロロ-2-メチルナフタレン、1-クロロ-4-メチルナフタレン等のアリールクロリド類；ヨードベンゼン、o-ヨードアニソール、m-ヨードアニソール、p-ヨードアニソール、o-ヨードトルエン、m-ヨードトルエン、p-ヨードトルエン、o-ヨードフェノール、m-ヨードフェノール、p-ヨードフェノール、2-ヨードベンゾトリフロリド、3-ヨードベンゾトリフロリド、4-ヨードベンゾトリフロリド、1-ヨード-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-ヨード-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-ヨードフェネチルアルコール、3-ヨードフェネチルアルコール、4-ヨードフェネチルアルコール、5-ヨード-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-ヨード-m-キシレン、2-ヨード-p-キシレン、3-ヨード-o-キシレン、4-ヨード-o-キシレン、4-ヨード-m-キシレン、5-ヨード-m-キシレン、1-ヨード-3-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1-ヨード-4-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-ヨードビフェニル、3-ヨードビフェニル、4-ヨードビフェニル、1-ヨードナフタレン、2-ヨードナフタレン、1-ヨード-2-メチルナフタレン、1-ヨード-4-メチルナフタレン等の*



が挙げられる。

【0046】また、本発明の目的を逸脱しない限りにおいて、1, 2-ジプロモベンゼン、1, 3-ジプロモベンゼン、1, 4-ジプロモベンゼン、9, 10-ジプロモアントラセン、9, 10-ジクロロアントラセン、4, 4'-ジプロモビフェニル、4, 4'-ジクロロジフェニル、4, 4'-ジヨードビフェニル、1-プロモ

*アリールアイオダイド類；フルオロベンゼン、o-フルオロアニソール、m-フルオロアニソール、p-フルオロアニソール、o-フルオロトルエン、m-フルオロトルエン、p-フルオロトルエン、o-フルオロフェノール、m-フルオロフェノール、p-フルオロフェノール、2-フルオロベンゾトリフロリド、3-フルオロベンゾトリフロリド、4-フルオロベンゾトリフロリド、1-フルオロ-2, 4-ジメトキシベンゼン、1-フルオロ-2, 5-ジメトキシベンゼン、2-フルオロフェネチルアルコール、3-フルオロフェネチルアルコール、4-フルオロフェネチルアルコール、5-フルオロ-1, 2, 4-トリメチルベンゼン、2-フルオロ-m-キシレン、2-フルオロ-p-キシレン、3-フルオロ-o-キシレン、4-フルオロ-o-キシレン、4-フルオロ-m-キシレン、5-フルオロ-m-キシレン、1-フルオロ-3-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、1-フルオロ-4-(トリフルオロメトキシ)ベンゼン、2-フルオロビフェニル、3-フルオロビフェニル、4-フルオロビフェニル、4-フルオロ-1, 2-(メチレンジオキシ)ベンゼン、1-フルオロナフタレン、2-フルオロナフタレン、1-フルオロ-2-メチルナフタレン、1-フルオロ-4-メチルナフタレン等のアリールフロリド類等；

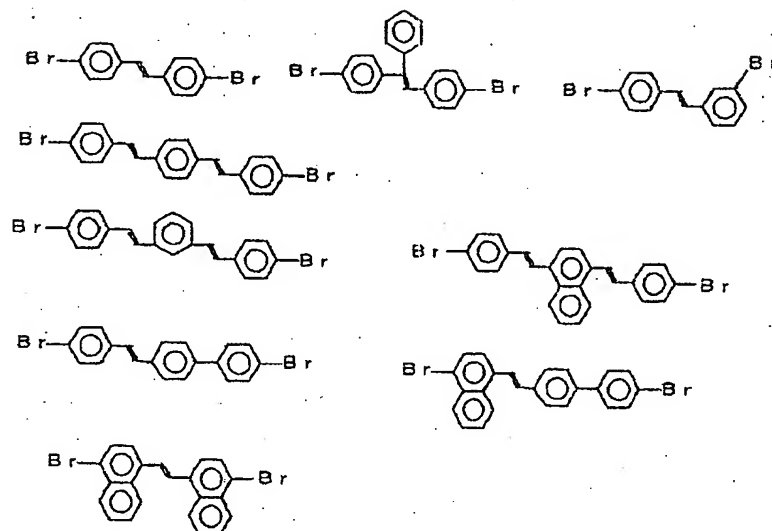
【0045】

【化24】

-2-フルオロベンゼン、1-プロモ-3-フルオロベンゼン、1-プロモ-4-フルオロベンゼン、2-プロモクロロベンゼン、3-プロモクロロベンゼン、4-プロモクロロベンゼン、2-プロモ-5-クロロトルエン、3-プロモ-4-クロロベンゾトリフロリド、5-プロモ-2-クロロベンゾトリフロリド、1-プロモ-2, 3-ジクロロベンゼン、1-プロモ-2, 6-ジク

ロロベンゼン、1-ブロモ-3, 5-ジクロロベンゼン、2-ブロモ-4-フルオロトルエン、2-ブロモ-5-フルオロトルエン、3-ブロモ-4-フルオロトルエン、4-ブロモ-2-フルオロトルエン、4-ブロモ*

*-3-フルオロトルエン、トリス(4-ブロモフェニル)アミン、1, 3, 5-トリブロモベンゼン、
【0047】
【化25】



等のハロゲン原子を2つ以上、好ましくは2～3個有するアリールハライドも使用することができる。

【0048】本発明の有機素子用材料の製造方法においてアリールハライドの添加方法は、特に限定するものではなく、例えば、反応開始前に1級アミンと同時に2種類の異なるアリールハライドを添加しこれらを反応させてもよいし、まず1級アミンと一方のアリールハライドを反応させた後、生成した2級アミンに他方のアリールハライドを添加しこれらを反応させてもよい。3級アリールアミンをより高選択的に製造できることから、後者の逐次的に異なるアリールハライドを添加する方法が好ましい。

【0049】アリールハライドの添加量は特に制限されるものではないが、1級アミンと同時に2種類の異なるアリールハライドを添加する場合に、1級アミン1モルに対して、それぞれ0.5モル倍～10モル倍の範囲が適当であり、経済性及び未反応のアリールハライドの分離等、後処理を簡便とするため、好ましくは1級アミン1モルに対してそれぞれ0.7モル倍～5モル倍である。また逐次的に異なるアリールハライドを添加する場合は、最初に添加するアリールハライドは、1級アミンのアミノ基1つに対して、0.5～1.5モル倍の範囲で反応系に添加すればよいが、目的とする3級アリールアミンの選択率を向上させるという観点から、より好ましくは、該1級アミンのアミノ基1つに対して0.9モル～1.1モル倍の範囲で反応系に添加すればよい。

【0050】また、2級アミン製造後に添加されるアリールハライドは、原料とした1級アミンのアミノ基1つに対して0.1～10モル倍添加すればよいが、反応終

了後の未反応のアリールハライド及び未反応の2級アミンの分離操作が煩雑となることから好ましくは、1級アミンのアミノ基1つに対して0.9～5倍モル添加すればよい。

【0051】本発明で触媒成分として使用するパラジウム化合物としては、パラジウム化合物であれば特に制限するものではなく、例えば、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸ナトリウム四水和物、ヘキサクロロパラジウム(IV)酸カリウム等の4価のパラジウム化合物類；塩化パラジウム(II)、臭化パラジウム(II)、酢酸パラジウム(II)、パラジウムアセチルアセトナート(II)、ジクロロビス(ベンゾニトリル)パラジウム(II)、ジクロロビス(アセトニトリル)パラジウム(II)、ジクロロ(ビス(ジフェニルホスフィン)エタン)パラジウム(II)、ジクロロビス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(II)、ジクロロテトラアンミンパラジウム(II)、ジクロロ(シクロオクタ-1,5-ジエン)パラジウム(II)、パラジウムトリフルオロアセテート(II)等の2価パラジウム化合物類；トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウム(0)(Pd₂(dba)₃)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ニパラジウムクロロホルム錯体(0)、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム(0)、ビス(ビス(ジフェニルホスフィン)エタン)パラジウム(0)等の0価パラジウム化合物等が挙げられる。

【0052】本発明の製造方法において、パラジウム化合物の使用量は、特に限定するものではないが、1級アミン1モルに対し、パラジウム換算で0.00001～20.0モル%である。パラジウムが上記範囲内であ

ば、高い選択率で3級アリールアミンが合成できるが、高価なパラジウム化合物を使用することから、より好ましくは、該1級アミン1モルに対し、パラジウム換算で0.001~5.0モル%である。

【0053】本発明の製造方法において、触媒成分として使用されるトリアルキルホスフィン化合物としては、特に限定するものではなく、例えばトリエチルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリイソプロピルホスフィン、トリ-n-ブチルホスフィン、トリイソブチルホスフィン、トリ-sec-ブチルホスフィン、トリ-tert-ブチルホスフィン等が挙げられ、高い反応活性を有することから好ましくはトリ-tert-ブチルホスフィンである。トリアルキルホスフィン化合物としては、特に限定するものではなく、例えばトリフェニルホスフィン、ベンジルジフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン(P(Tol)₃)、トリ-orthoトリルホスフィン、トリ-metaトリルホスフィン、トリ-pトリルホスフィンが挙げられ、好ましくはトリフェニルホスフィン、トリ-orthoトリルホスフィンである。ジホスフィン化合物としては、特に限定するものではなく、例えばビス(ジメチルホスフィノ)メタン、ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)メタン、ビス(ジシクロヘキシルホスフィノ)エタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、1,4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン、ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、(R)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル((R)-BINAP)、(S)-2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル((S)-BINAP)、2,2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル((±)-BINAP)、2S,3S-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン((S,S)-CHIRAPHOS)、2R,3R-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン((R,R)-CHIRAPHOS)、2,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタン((±)-CHIRAPHOS)、(R)-2,2'-ビス(ジ-pトリイルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル((R)-Tol-BINAP)、(S)-2,2'-ビス(ジ-pトリイルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル((S)-Tol-BINAP)、2,2'-ビス(ジ-pトリイルホスフィノ)-1,1'-ビナフチル((±)-Tol-BINAP)、4R,5R-ビス(ジフェニルホスフィノ)メチル-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン((R,R)-DIOP)、4S,5S-ビス(ジフェニルホスフィノ)メチル-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン((S,S)-DIOP)、4,5-ビス(ジフェニルホスフィノ)メチル-2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン((±)-DIOP)、N,N'

-ジメチル-(S)-1-[(R)-1',2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]エチルアミン((S),(R)-BPPFA)、N,N'-ジメチル-(R)-1-[(S)-1',2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]エチルアミン((R),(S)-BPPFA)、N,N'-ジメチル-1-1',2'-ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン]エチルアミン((±)-BPPFA)が挙げられ、好ましくはビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジフェニルホスフィノ)プロパン、ビス(ジフェニルホスフィノ)フェロセン、BINAPであり、BINAPは光学活性体でもラセミ体でも良い。

【0054】トリアルキルホスフィン化合物、トリフェニルホスフィン化合物又はジホスフィン化合物の使用量は、パラジウム化合物に対して0.01~10000倍モル使用すればよい。使用量がこの範囲であればアリールアミンの選択率に変化はないが、高価なホスフィン化合物を使用することから、より好ましくはパラジウム化合物に対して0.1~10倍モルである。

【0055】本発明の製造方法では、触媒成分としてパラジウム化合物とホスフィン化合物が必須であり、両者を組み合わせて触媒として反応系に加える。添加方法は、反応系にそれぞれ単独に加えても、予め錯体の形に調製して添加してもよい。

【0056】本反応で使用できる塩基は、ナトリウム、カリウムの炭酸塩やアルカリ金属アルコキッド等の無機塩基及び3級アミン等の有機塩基から選択すればよく、特に制限するものではないが、好ましくは、例えばナトリウムメトキッド、ナトリウムエトキッド、カリウムメトキッド、カリウムエトキッド、リチウム-tert-ブトキッド、ナトリウム-tert-ブトキッド、カリウム-tert-ブトキッド、セシウムカードネート(Cs₂CO₃)等のようなアルカリ金属アルコキッドであって、それらは反応場にそのまま加えても、またアルカリ金属、水素化アルカリ金属及び水酸化アルカリ金属とアルコールからその場で調製して反応場に供してもよい。

【0057】使用する塩基の量は、特に制限されるものではないが、反応に添加する2種類の異なるアリールハライドのハロゲン原子に対して、0.5倍モル以上使用することが好ましい。塩基の量が、0.5倍モル未満では、反応活性が低下しアリールアミンの収率の低下を招くため好ましくない。塩基の量は過剰に加えてもアリールアミンの収率に変化はないが、反応終了後の後処理操作が煩雑になることから、より好ましくは1.0~5倍モル以下である。

【0058】本発明の製造方法における反応は、通常は不活性溶媒下を実施され、そのような不活性溶媒としては、本反応を著しく阻害しない溶媒であればよく、例えばベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶

媒；ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホトリアミド等を例示することができる。より好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

【0059】本発明の製造方法は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましいが、たとえ加圧条件であっても実施することができる。本発明の製造方法は、反応温度20℃～300℃、より好ましくは50℃～200℃の範囲、反応時間は、数分～72時間の範囲から選択すればよい。

【0060】

【実施例】以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例1（化合物a）

中間体Aの合成

アルゴン気流下500ミリリットル三口フラスコ中に、p-ブロモベンズアルデヒド 50g (0.27mol)、ベンジルホスホン酸ジエチルエステル 50g (0.22mol)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 200ミリリットルを仕込んだ。次にt-ブトキシカリウム 30g (0.27mol)を少しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を、水500ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶を酢酸エチル 100ミリリットルで再結晶させ、中間体A 46g (収率81%)を得た。

【0061】中間体Bの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、中間体A 10g (38mmol)、アニリン 14g (150mmol)、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム 0.53g (1.5mol%）、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.35g (3mol%）、t-ブトキシナトリウム 7.4g (77mmol)及び乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100ミリリットルで洗浄した。得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルで再結晶させ、中間体B 7.7g (収

率73%)を得た。

【0062】中間体Cの合成

冷却管付き100ミリリットルナスフラスコ中に、4-ブロモベンジルブロミド 12.5g (50mmol)、亜リン酸トリエチル 12.5 (75mmol)を加え、100℃で7時間加熱攪拌し反応させた。反応終了後、過剰な亜リン酸トリエチルを減圧蒸留で留去し、中間体C 15.4gを得た。中間体Cは、これ以上精製せずに次の反応に用いた。

【0063】中間体Dの合成

アルゴン気流下、300ミリリットル三口フラスコ中に、p-ブロモベンズアルデヒド 9.2g (50mmol)、中間体C 15.4g (50mmol)、DMF 100ミリリットルを仕込んだ。次にt-ブトキシカリウム 6.7g (60mmol)を少しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を、水200ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶をメタノール 100ミリリットルで洗浄し、中間体D 13g (収率77%)を得た。

【0064】化合物aの合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体B 4g (15mmol)、中間体D 2g (6mmol)、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジパラジウム 0.16g (3mol%）、(S)-BINAP 0.22g (6mol%）、t-ブトキシナトリウム 1.4g (15mmol)及び乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン/トルエン=8/2）で精製し、黄色粉末 1.4gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MS（フィールドイオン化質量スペクトル）の測定により、化合物aと同定された（収率3.2%：¹H NMR (90MHz)でのδ 7.0～7.4ppm (4H, m)）。化合物aのNMRチャートを図1に示す。化合物aの反応式を以下に示す。

【0065】

【化26】

媒：ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンのエーテル溶媒；アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリアミド等を例示することができる。より好ましくは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素溶媒である。

【0059】本発明の製造方法は、常圧下、窒素、アルゴン等の不活性ガス雰囲気下で実施することが好ましいが、たとえ加圧条件であっても実施することができる。本発明の製造方法は、反応温度20℃～300℃、より好ましくは50℃～200℃の範囲、反応時間は、数分～72時間の範囲から選択すればよい。

【0060】

【実施例】以下、本発明を合成例及び実施例に基づいてさらに詳細に説明する。

合成例1（化合物a）

中間体Aの合成

アルゴン気流下500ミリリットル三口フラスコ中に、p-プロモベンズアルデヒド 50g (0.27mol)、ベンジルホスホン酸ジエチルエステル 50g (0.22mol)、ジメチルスルホキシド (DMSO) 200ミリリットルを仕込んだ。次にt-ブトキシカリウム 30g (0.27mol)を少しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を、水500ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶を酢酸エチル 100ミリリットルで再結晶させ、中間体A 46g (収率81%)を得た。

【0061】中間体Bの合成

アルゴン気流下、冷却管付き300ミリリットル三口フラスコ中に、中間体A 10g (38mmol)、アニリン 14g (150mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバラジウム 0.53g (1.5mol%)、トリ-*o*-トルイルホスフィン 0.35g (3mol%)、t-ブトキシナトリウム 7.4g (77mol)及び乾燥トルエン 100ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取し、メタノール 100ミリリットルで洗浄した。得られた粗結晶を酢酸エチル 50ミリリットルで再結晶させ、中間体B 7.7g (収

率73%)を得た。

【0062】中間体Cの合成

冷却管付き100ミリリットルナスフラスコ中に、4-プロモベンジルブロミド 12.5g (50mmol)、亜リン酸トリエチル 12.5 (75mmol)を加え、100℃で7時間加熱攪拌し反応させた。反応終了後、過剰な亜リン酸トリエチルを減圧蒸留で留去し、中間体C 15.4gを得た。中間体Cは、これ以上精製せずに次の反応に用いた。

10 【0063】中間体Dの合成

アルゴン気流下、300ミリリットル三口フラスコ中に、p-プロモベンズアルデヒド 9.2g (50mmol)、中間体C 15.4g (50mmol)、DM SO 100ミリリットルを仕込んだ。次にt-ブトキシカリウム 6.7g (60mmol)を少しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を、水200ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶をメタノール 100ミリリットルで洗浄し、中間体D 13g (収率77%)を得た。

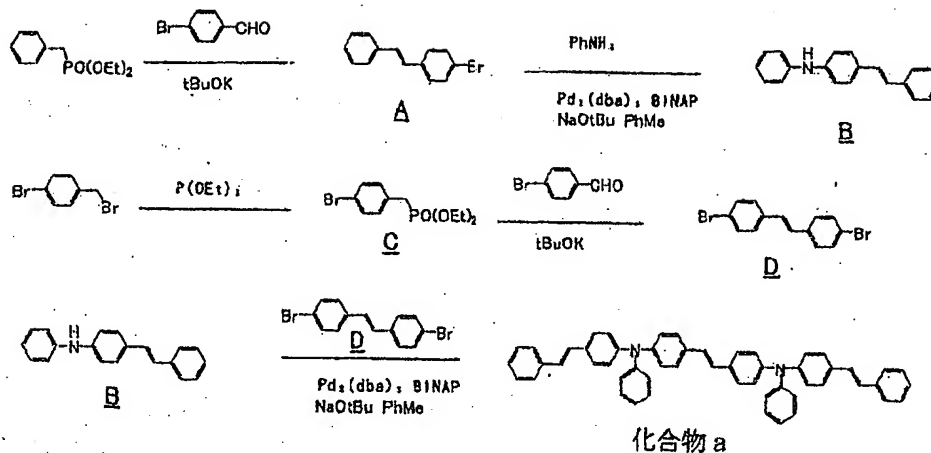
【0064】化合物aの合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体B 4g (15mmol)、中間体D 2g (6mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバラジウム 0.16g (3mol%)、(S)-BINAP 0.22g (6mol%)、t-ブトキシナトリウム 1.4g (15mmol)及び乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=8/2)で精製し、黄色粉末 1.4gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MS(フィールドイオン化質量スペクトル)の測定により、化合物aと同定された(収率32%; ^1H NMR (90MHz)での δ 7.0~7.4ppm(4H; m))。化合物aのNMRチャートを図1に示す。化合物aの反応式を以下に示す。

30 【0065】

【化26】

化合物 a



【0066】合成例2 (化合物b)

中間体Eの合成

アルゴン気流下、300ミリリットル三口フラスコ中に、p-トルアルデヒド6g (50mmol)、中間体 C 15.4g (50mmol)、DMSO100ミリリットルを仕込んだ。次にt-ブトキシカリウム 6.7g (60mmol)を少しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を水200ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエボレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶をメタノール 100ミリリットルで洗浄し、中間体E 9.2g (収率67%)を得た。

【0067】化合物bの合成

30

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体E 4g (15mmol)、N, N'-ジフェニルベンジジン 2g (6mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバリウム 0.16g (3mol%), (S)-BINAP 0.22g (6mol%), t-ブトキシナトリウム1.4g (15mmol)及び乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=8/2)で精製し、黄色粉末2.5gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物bと同定された(収率58%:¹H_{NMR} (90MHz)でのδ 7.0~7.4ppm (40H, m)、δ 2.34ppm (6H, s))。化合物bのNMRチャートを図2に示す。化合物bの反応式を以下に示す。

【0068】

【化27】

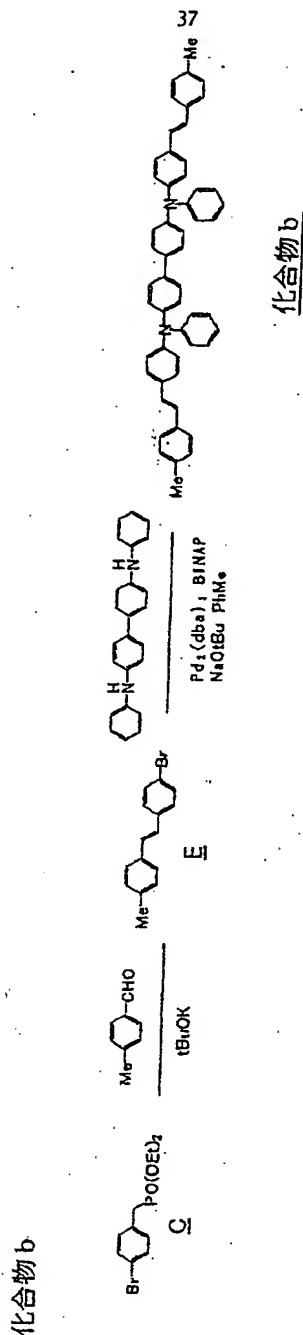
*【0069】合成例3 (化合物c)

化合物cの合成

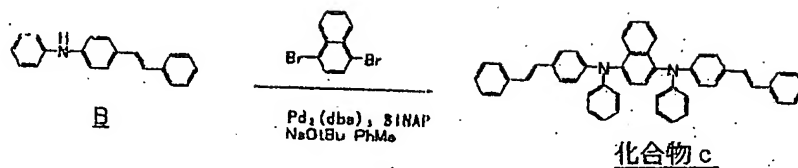
アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体B 4g (15mmol)、1,4-ジブロモナフタレン 1.7g (8mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバジウム 0.16g (3mol%)、(S)-BINAP 0.22g (6mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 1.4g (15mmol) 及び乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=8/2)で精製し、黄色粉末2.0gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物cと同定された(収率50%:¹H_{NMR} (90MHz)でのδ 7.0~7.4ppm (68H, m))。化合物cの反応式を以下に示す。

【0070】

20 【化28】



*



【0071】合成例4 (化合物d)

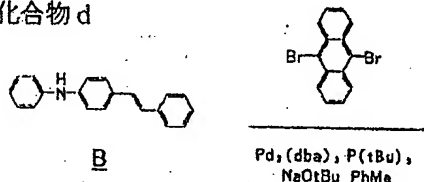
化合物dの合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体B 4g (15mmol)、9,10

ジブromoアントラセン 2g (6mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジバジウム 0.16g (3mol%)、トリ-*t*-ブチルホスフィン 0.07g (6mol%)、*t*-ブトキシナトリウム 1.4

g (15 mmol) 及び乾燥トルエン 50 ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン/トルエン=8/2）で精製し、黄色粉末 1.9 g を得た。*

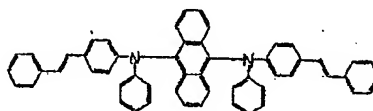
化合物 d



*の粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物dと同定された（収率44%：¹H_{NMR}（90 MHz）でのδ 7.0~7.4 ppm（40 H, m））。化合物dの反応式を以下に示す。

【0072】

【化29】



化合物 d

【0073】合成例5（化合物e）

中間体Eの合成

アルゴン気流下、300ミリリットル三口フラスコ中に、trans-4-スチルベンアルデヒド 10.4 g (50 mmol)、中間体C 15.4 g (50 mmol)、DMSO 100ミリリットルを仕込んだ。次にt-ブトキシカリウム 6.7 g (60 mmol)を少しずつ添加し、室温で一晩攪拌し反応させた。反応終了後、反応液を水200ミリリットル中に注入し、酢酸エチルで抽出した。硫酸マグネシウムで乾燥後、ロータリーエバポレーターで減圧濃縮した。得られた粗結晶をメタノール 100ミリリットルで洗浄し、中間体F 12.5 g (収率69%)を得た。

【0074】化合物eの合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体F 5.4 g (15 mmol)、N,N'-ジフェニルベンジジン 2 g (6 mmol)、トリス（ジベンジリデンアセトン）ジバリウム 0.16 g (3 mol%)、トリ-n-ブチルホスフィン 0.11 g (6 mol%)、t-ブトキシナトリウム 1.4 g (15 mmol) 及び乾燥トルエン 50 ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ（シリカゲル、ヘキサン/トルエン=6/4）で精製し、黄色粉末 1.0 g を得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物eと同定された（収率19%：¹H_{NMR}（90 MHz）でのδ 7.0~7.5 ppm（52 H, m））。化合物eのNMRチャートを図3に示す。化合物eの反応式を以下に示す。

【0075】

【化30】

*【0076】化合物fの合成

アルゴン気流下、冷却管付き200ミリリットル三口フラスコ中に、中間体A 7.8g (30mmol)、4,4'-ジアミノスチルベン 二酸化炭素 1.7g (6mmol)、トリス(ジベンジリデンアセトン)ジパラジウム 0.18g (3mmol)、(S)-BINAP 0.22g (6mmol)、t-ブトキシナトリウム 9.6g (0.1mol)及び乾燥トルエン 50ミリリットルを加えた後、100℃で一晩加熱攪拌し

10 反応させた。反応終了後、析出した結晶を濾取してメタノールで洗浄し、60℃で一晩加熱乾燥した。得られた粗結晶をカラムクロマトグラフ(シリカゲル、ヘキサン/トルエン=6/4)で精製し、黄色粉末 2.0gを得た。この粉末は、NMR、IR及びFD-MSの測定により、化合物fと同一とされた(収率36%:¹H_{NMR}(90MHz)でのδ 7.0~7.5ppm(54H, m))。化合物fの反応式を以下に示す。

【0077】

【化31】

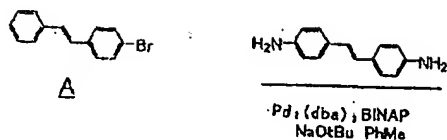
20

30

*

化合物e

化合物f



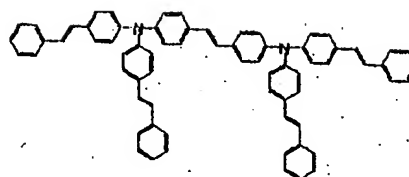
【0078】実施例1

洗浄したITO電極付きガラス板上に、正孔注入材として下記化合物(TPD74)を膜厚60nmに真空蒸着

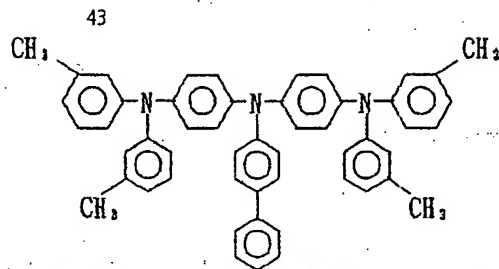
50

した。

【化32】



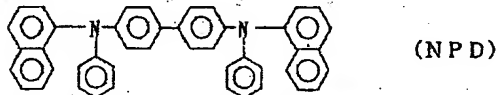
化合物f



(TPD74)

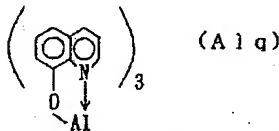
次に、正孔輸送材として下記化合物(NPD)を膜厚20nmに真空蒸着した。

【化33】



次に、発光材料としてスチルベン誘導体の4,4'-ビス(2,2-ジフェニルビニル)ピフェニル(DPVBi)及び上記化合物(a)を、化合物(a)の割合が2重量%、膜厚40nmとなるように同時蒸着した。尚、化合物(a)は蛍光性のドーパント又は発光中心として機能する。次に、電子注入材として下記化合物(A1q)

【化34】



を膜厚20nmで蒸着し、さらにLiFを膜厚0.5nmで蒸着後アルミニウムを膜厚100nm蒸着し電極を形成して有機EL素子を得た。各層は 10^{-8} Torrの真空中で、基板温度室温の条件下で蒸着した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度100(cd/m^2)、発光効率 $2.1(1\text{m}/\text{W})$ であった。色度座標は(0.148, 0.140)と純度の高い青色発光が可能となった。また、初期発光輝度200(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は2000時間と長寿命であった。これらの発光特性を表1に示す。尚、化合物aのエネルギーギャップは2.78eV、DPVBiは3.0eVであった。

【0079】実施例2

ドーパント又は発光中心として、上記化合物bを使用した以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度110(cd/m^2)、発光効率 $1.3(1\text{m}/\text{W})$ であった。色度座標は(0.152, 0.163)と純度の高い青色発光が可能となった。また、初期発光輝度200(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は1500時間と長寿命であった。これらの発光特性を表1に示す。尚、化合物bのエネルギーギャップは2.90eV、DPVBiは3.0eVであった。

【0080】実施例3

ドーパント又は発光中心として、上記化合物cを使用し

た以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度130(cd/m^2)、発光効率は $2.1(1\text{m}/\text{W})$ であった。色度座標は(0.162, 0.181)と純度の高い青色発光が可能となった。また、初期発光輝度200(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は2800時間と長寿命であった。これらの発光特性を表1に示す。尚、化合物cのエネルギーギャップは2.83eV、DPVBiは3.0eVであった。

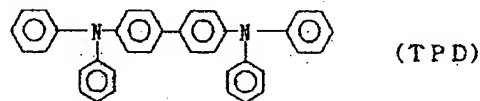
【0081】実施例4

ドーパント又は発光中心として、上記化合物dを使用した以外は実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度300(cd/m^2)、発光効率は $4.6(1\text{m}/\text{W})$ で、高効率な緑色発光が可能となった。また、初期発光輝度200(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は3400時間と長寿命であった。これらの発光特性を表1に示す。尚、化合物dのエネルギーギャップは2.78eV、DPVBiは3.0eVであった。

【0082】比較例1

ドーパント又は発光中心として下記化合物(TPD)を使用したことを除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。

【化35】



この素子の発光特性は、直流電圧5Vの印加電圧で発光輝度60(cd/m^2)、発光効率 $0.7(1\text{m}/\text{W})$ と十分な性能が得られなかった。TPDは発光中心として機能せず、このためDPVTPからの発光が得られた。また、初期発光輝度200(cd/m^2)で、定電流駆動したところ半減寿命は100時間と短かった。これらの発光特性を表1に示す。尚、TPDのエネルギーギャップは3.10eV、DPVBiは3.0eVであった。

【0083】比較例2

ドーパント又は発光材料として上記化合物aを、発光材料として上記化合物(A1q)を使用したことを除き、実施例1と同様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度210(cd/m^2)、発光効率 $1.3(1\text{m}/\text{W})$ であったが、A1qの桃色発光しか得られなかった。また、初

期発光輝度200 (cd/m²)で定電流駆動したところ半減寿命は200時間と寿命が短かった。これらの発光特性を表1に示す。化合物aは発光中心として機能していなかった。尚、化合物aのエネルギーギャップは2.95 eV、Alqは2.7 eVであった。

【0084】比較例3

ドーパント又は発光材料を使用せず、単独の発光材料として上記化合物cを使用したことを除き、実施例1と同*

* 様にして有機EL素子を作製した。この素子の発光特性は、直流電圧6Vの印加電圧で発光輝度40 (cd/m²)、発光効率0.9 (lm/W)と十分な性能が得られなかった。また、初期発光輝度200 (cd/m²)で定電流駆動したところ半減寿命は180時間と寿命が短かった。これらの発光特性を表1に示す。

【0085】

【表1】

表 1

		ドーパント 又は 発光中心	発光材料	印加 電圧 (V)	発光輝度 (cd/m ²)	発光効率 (lm/V)	発 光 色	半減寿命 (時間)
実 施 例	1	化合物 a	DPVBi	6	100	2.1	青	2000
	2	化合物 b	DPVBi	6	110	1.3	青	1500
	3	化合物 c	DPVBi	6	130	2.1	青	2800
	4	化合物 d	DPVBi	6	300	4.6	緑	3400
比 較 例	1	TPD	DPVBi	5	60	0.7	青	100
	2	化合物 a	Alq	6	210	1.3	緑	200
	3	なし	化合物 c	6	40	0.9	青	180

【0086】表1に示したように、ホスト材料に微量(1~20重量%)の上記一般式(1)で示される化合物をドーパント又は発光中心として添加した実施例1~3の有機EL素子は、比較例1~3に比べ発光効率が高く、寿命も大幅に長かった。

【0087】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように、本発明の上記一般式(1)で表される化合物からなる有機エレクトロルミネッセンス素子用材料又は【1】で表される新規化合物をドーパント又は発光中心として使用した有機エレクトロルミネッセンス素子は、低い印加電圧で実用上十分な発光輝度が得られ、発光効率が高く、長時間

使用しても性能が劣化しずらく寿命が長い。また、本発明の方法により有機素子用材料を製造すると、発光効率が高く、寿命が長く、高活性な有機エレクトロルミネッセンス素子用材料を、不純物が少なく高収率で製造することができる。

【図面の簡単な説明】

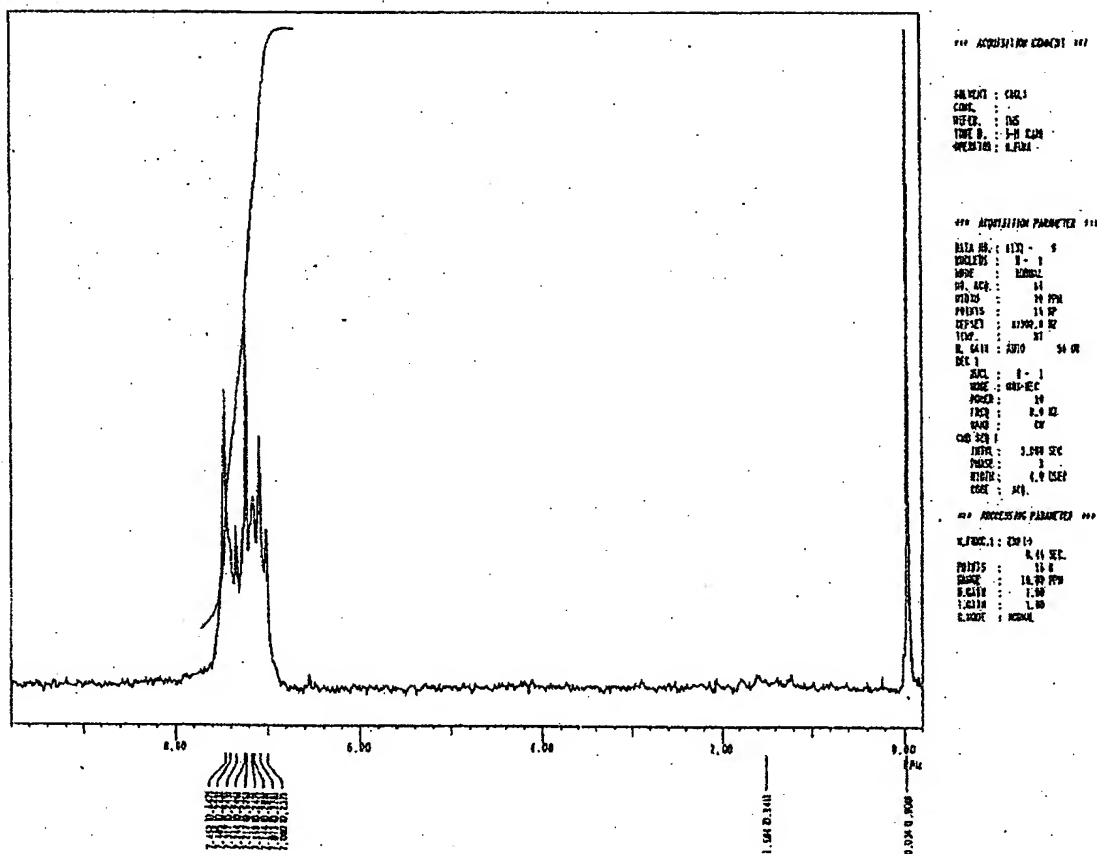
【図1】 本発明の製造方法で合成した化合物aの¹H NMR チャートである。

【図2】 本発明の製造方法で合成した化合物bの¹H NMR チャートである。

【図3】 本発明の製造方法で合成した化合物eの¹H NMR チャートである。

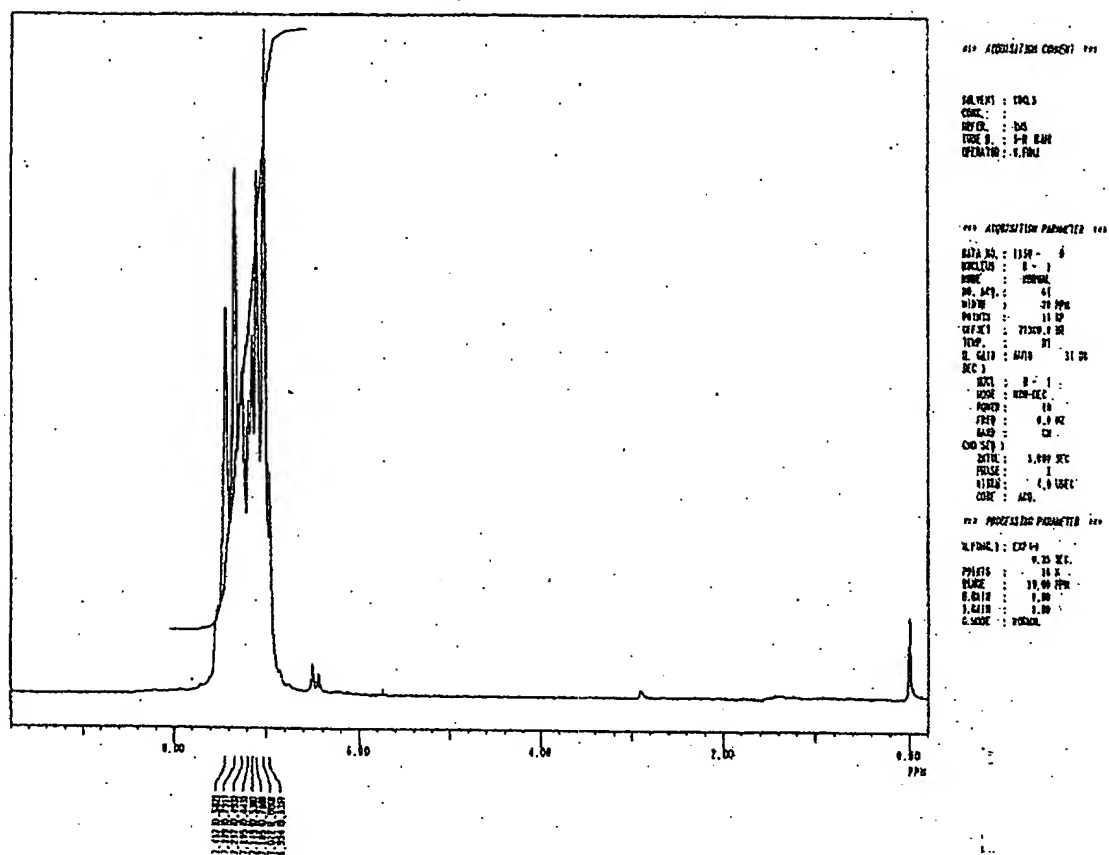
【図1】

図 1



BEST AVAILABLE COPY

图 2



BEST AVAILABLE COPY

